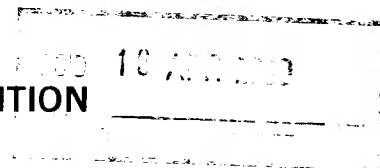


BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 MARS 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITE

PRESENTE OU TRANSMIS
CONFORMEMENT A LA REGLE
17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

| DATE DE REMISE DES PIÈCES <u>11/3/99</u> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <u>99 03139</u> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <u>99</u> DATE DE DÉPÔT <u>11 MARS 1999</u> | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE M. MICHEL RICHEBOURG CABINET MICHEL RICHEBOURG LE CLOS DU GOLF 69 RUE SAINT SIMON 42000 SAINT ETIENNE n° du pouvoir permanent <u>D2PAT476FR</u> références du correspondant <u>0477433710</u> téléphone <u>0477433710</u> | | | | | | | | | |
|--|--------|---|----------------------|----------------|--------|---------------|----------------------|---|---|---|---|
| 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input checked="" type="checkbox"/> demande initiale Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) Utilisation de polymères superabsorbants pour le traitement des peaux brutes, compositions et procédé correspondants et peaux ainsi traitées. | | 3 DEMANDEUR (S) n° SIREN <u> </u> code APE-NAF <u> </u> Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination SNF Nationalité (s) <u>FR</u> Adresse (s) complète (s) 41 rue Jean Huss 42028 SAINT ETIENNE CEDEX 1 Forme juridique SA Pays FRANCE | | | | | | | | | |
| 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>/</td> <td>/</td> <td>/</td> <td>/</td> </tr> </tbody> </table> | | | | pays d'origine | numéro | date de dépôt | nature de la demande | / | / | / | / |
| pays d'origine | numéro | date de dépôt | nature de la demande | | | | | | | | |
| / | / | / | / | | | | | | | | |
| 7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° <u> </u> date <u> </u> n° <u> </u> date <u> </u> 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) Michel Richebourg, Mandataire CPI 94-0216 SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI | | | | | | | | | | | |

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9903739

TITRE DE L'INVENTION :

Utilisation de polymères superabsorbants pour le traitement
des peaux brutes, compositions et procédé correspondants
et peaux ainsi traitées.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

M. Michel Richebourg, Mandataire
Cabinet Michel Richebourg
Le Clos du Golf
69 rue Saint Simon
42000 SAINT ETIENNE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BROSSE Jacques

La Faverge
42320 LA GRAND CROIX

SABATIER Bernard

6 Place A. Thomas
42000 SAINT ETIENNE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance)
lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

26.02.99.

Michel Richebourg, Mandataire,
CPI 94-0216

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN | | | R.M.* | DATE DE LA CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR |
|--|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s) | Supprimée(s) | Ajoutée(s) | | | |
| 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 47 | | | RM | 08/07/99 | - 6 SEP. 1999 - R S D |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

Utilisation de polymères superabsorbants pour le traitement des peaux brutes, compositions et procédé correspondants et peaux ainsi traitées.

5 La présente invention concerne le secteur technique de la tannerie de peaux brutes d'animaux.

Le sel est d'usage courant pour la conservation des peaux. Les peaux sont traitées sur le lieu de leur obtention, notamment au niveau des abattoirs de bovins ou ovins ou animaux semblables, afin d'assurer leur conservation, c'est à dire leur non putréfaction par action bactérienne,
10 durant plusieurs semaines.

L'objectif de la conservation de la peau fraîche, après abattage et dépouille des animaux de boucherie est d'empêcher les interactions entre les micro-organismes et la peau.

Deux voies permettent d'atteindre de façon absolue cet objectif :

- 15
- la stabilisation de la partie protéique de la peau,
 - la destruction complète de la flore bactérienne.

La stabilisation exige une certaine élaboration de la peau et conduit à un matériau bien caractérisé ; de plus, cette transformation doit être immédiate. Le contexte industriel actuel n'offre que peu de chance à la
20 généralisation de ce système.

La destruction totale de la flore requiert la mise en œuvre de moyens de stérilisation complète associés au maintien de la peau hors de toute source de contamination. Cette voie apparaît comme peu réaliste tant sur le plan pratique qu'économique.

25 Les méthodes de conservation de la peau fraîche actuellement employées reposent sur l'exploitation de facteurs qui ralentissent ou bloquent le développement des micro-organismes ainsi que l'effet sur la substance protéique.

Ces facteurs sont la température, le taux d'hydratation, le type et la concentration de produits adjuvants.

- 5 Le recours à la déshydratation reste la méthode la plus fréquemment utilisée et les procédés les plus universellement employés sont le salage et le saumurage et, à un degré moindre, le séchage. Il existe aussi des méthodes combinant salage et séchage, mais d'emploi limité.

Le salage consiste à soumettre la peau fraîche à l'action déshydratante du sel commun (chlorure de sodium), le saumurage à celle d'une solution saline saturée.

- 10 Si la teneur en eau d'une peau fraîche se situe autour de 70 %, le degré d'hydratation après salage et égouttage diminue de 15 à 20 % et l'eau résiduelle d'imprégnation se sature en sel.

Il se crée ainsi, en fonction du temps, des conditions impropres au développement bactérien, ce qui assure la conservation de la peau.

- 15 Dans le cas du salage, après 10 à 15 jours de séjour en pile, la peau fraîche salée peut être conditionnée et stockée dans des locaux appropriés en attendant son expédition.

- 20 Une peau fraîche salée contient normalement 15 % de sel pour une teneur en eau répartie de façon homogène dans l'épaisseur de 50 % environ.

Bien que paraissant simples et efficaces, ces méthodes conduisent à des résultats dont le niveau est grandement influencé par les conditions de préparation de la peau et le respect du mode opératoire de traitement.

- 25 Le séchage consiste à faire évaporer l'eau naturellement contenue dans la peau provoquant une déshydratation beaucoup plus importante que le salage. Les peaux brutes séchées sont bien plus légères que les peaux salées, ne contenant que 10 à 15 % d'eau. Stockées dans un local sec,

elles peuvent se conserver assez longtemps dans la mesure où elles ont subi un traitement insecticide.

Contrairement au salage, le séchage, bien que conduisant à un produit stable, reste limité aux régions où les conditions climatiques permettent sa mise en œuvre de façon naturelle, où lorsque le sel est rare et cher.

Le séchage est une opération délicate à conduire durant laquelle la peau peut subir d'importantes dégradations :

- sèche trop lente entraînant la putréfaction,
- sèche trop agressive favorisant la dénaturation des protéines de la peau.

Enfin la peau séchée est beaucoup plus difficile à mettre en fabrication.

La pratique du salage des peaux de bovins est réglementée par la norme NF G53-002 : « Règles de conservation par salage des peaux brutes de bovins et équidés ».

La présente norme détermine les conditions de salage en particulier la taille des cristaux de sel à utiliser selon les peaux à saler :

- pour les grosses peaux, un sel « tout venant » dont les cristaux passent à travers des tamis d'ouverture de mailles comprises entre 1,25 mm et 3,15 mm,
- pour les peaux de veaux, utiliser de préférence un sel « tout venant » dont les cristaux passent à travers des tamis de mailles comprises entre 0,4 mm et 1 mm.

Les peaux recouvertes uniformément de sel restent en pile pendant 15 jours au moins pour favoriser l'écoulement de la saumure résultant de la déshydratation.

D'autre part, il est établi par expérience, que pour assurer une bonne conservation des peaux en toutes saisons et en particulier en été, il faut employer 35 à 40 kg de sel pour 100 kg de peaux fraîches dans le cas de bovins adultes et 45 à 50 kg de sel dans le cas des peaux de veaux.

- 5 Le sel que l'on répand ainsi sur la peau fraîche, se dissout rapidement et il s'établit en surface, et suivant une faible profondeur du tissu sous-cutané une solution saline concentrée dont la pression osmotique est élevée.

10 L'eau qui se trouve à l'intérieur de la peau est attirée vers l'extérieur, tandis que le sel pénètre dans le liquide interfibrillaire ainsi qu'à l'intérieur du gel collagénique.

Outre l'absorption de sel par la peau, il y a déshydratation partielle de celle-ci.

- 15 L'homme de métier sait que le sel (NaCl en grains) a pour fonction de faire dégorger l'eau contenue dans la peau, probablement par action ionique qui chasse l'eau enfermée dans le collagène, principalement) mais remplit également une autre fonction tout à fait essentielle, à savoir réaliser un équilibre entre la protection contre les bactéries et l'humidité résiduelle qu'il est important de conserver à la peau.

- 20 En effet, dessécher totalement la peau conduirait à des inconvénients graves, tels que des décolorations irrégulières etc.... et à une modification de la souplesse qui nuiraient à la commercialisation, ainsi qu'à des attaques par les insectes.

25 C'est ainsi que, dans les procédés anciens où un séchage total est réalisé par l'action du soleil, il est obligatoire de réhumidifier les peaux au cours d'une longue opération.

La déshydratation de la matière première peau prise à l'état frais après dépouille des animaux à l'abattoir et destinée à l'industrie du cuir est une des méthodes permettant la conservation de la peau brute de l'abattage

- à la transformation en cuir. Le chlorure de sodium abondamment utilisé contribue à cet objectif mais est un des éléments majeurs de la pollution saline que la filière cuir se doit de réduire. L'utilisation de produits de substitution du chlorure de sodium rentre dans le schéma préventif d'une
- 5 volonté de réduction de la charge polluante des effluents générés au cours des opérations de conditionnement de la peau fraîche, ainsi que celle des eaux résiduelles des industries de la tannerie-mégisserie.

Pour conserver les peaux brutes, l'industrie du cuir procède au salage humide.

10 La déshydratation partielle des peaux fraîches :

– réduit de 70 à 50 % la quantité d'eau contenue dans la peau (la teneur en eau passe de 70 à 50 %)

– assure la conservation des peaux entre l'abattage et sa transformation en cuir, par déshydratation et présence de sel (15 % du poids de la peau

15 après déshydratation).

Mais les quantités de sel nécessaires posent des problèmes, en particulier dans les régions où les ressources en eau sont limitées. De plus, les pays réglementent davantage ces rejets salés et, à moins d'utiliser les coûteuses techniques d'osmose inverse, les effluents salés

20 qui résultent de la conservation ne peuvent être récupérés.

Les normes futures seront de plus en plus sévères et interdiront pratiquement les traitements actuels, sauf à leur adjoindre des opérations supplémentaires coûteuses de récupération du sel et étapes analogues.

- 25 Au Centre technique du cuir, on estime que seules les techniques de conservation par le froid positif (entre 2°C et 5°C) peuvent remplacer le salage. Le traitement à l'air refroidi permet d'abaisser la température des peaux en moins d'une heure à 5°C, mais nécessite des convoyeurs pour optimiser les échanges thermiques lors du refroidissement. Le
- 30 procédé, mieux adapté aux gros débits, permet de conserver les peaux pendant quinze jours.

La carboglace (glace de CO₂) peut aussi être utilisée. Elle refroidit en effet rapidement la surface et l'intérieur de la peau, et supprimer les étapes de réhumidification des peaux et de traitement de l'eau inhérente à l'usage d'une glace hydrique. Cette méthode étudiée en Nouvelle-
 5 Zélande permet de conserver de petites peaux pendant une période limitée de 48 heures environ.

On rappellera ci-dessous les principales étapes du traitement d'une peau.

1 - CONSERVATION DE LA PEAU BRUTE

10 Le sel est utilisé pour capter l'eau dans le but d'améliorer la conservation de la peau.

2 - OPÉRATION DE RIVIERE

Les premières étapes du traitement du cuir sont surtout mécaniques :

1 - lavage (reverdissage)

15 2 - écharnage

3 - enchaucenage :

On effectue un traitement chaux + sulfure sodium + carbonate de calcium pour dissoudre les racines des poils. Le carbonate de Ca est utilisé comme épaississant.

20 4 - pelain :

On effectue un traitement à la chaux en bassin pour distendre les fibres de la peau ce qui permet une meilleure élimination des poils et le gonflement de la peau (3-5 mm épaisseur), avec obtention de la « peau en tripe ».

25 5 - refendage : égalisation de l'épaisseur de la peau (élimination côté chair).

3 - OPÉRATION DE TANNAGE

1 - pickelage : acidification en présence de sel ($\text{pH} = 4,5$) en tonneau.

2 - tannage : traitement au sel de chrome pour rendre la peau
 5 imputrescible et lui conférer une bonne résistance à la chaleur (100°C).

On obtient ainsi le produit dénommé « wet blue » (bleu humide)

3 - mûrissement (repos de 24 heures)

4 - OPÉRATION DE RETANNAGE TEINTURE

1 - essorage : mécanique

10 2 - triage (choix)

3 - dérayage : mise à l'épaisseur définitive

4 - retannage teinture : en tonneau pour donner les caractères physiques et la teinte de fond. Des résines synthétiques, des huiles, des graisses, des colorants sont utilisés.

15 5 - séchage : en tunnel (70°C)

On obtient la « peau en croûte ».

5 - CORROYAGE

1 - réhumidification

2 - assouplissement (au palisson)

20 3 - cadrage : mise à plat des peaux par étirement (emploi de pinces).

5 - FINISSAGE

Application par pistolet des solutions de : colorants, résines (acrylique ou polyuréthane), liants, pigments... Autres opérations mécaniques : presse, lissage ...

5 6 - MAGASIN PRODUIT FINI

Triage qualité, mesure de la surface de chaque peau.

7 - CONTRÔLE LABORATOIRE

1 - contrôle des matières premières (produits chimiques)

2 - contrôle des propriétés physiques du cuir fini.

10 Le problème posé était donc de rechercher un nouvel agent et/ou un nouveau procédé de conservation des peaux brutes qui représente une amélioration notable par rapport au sel, notamment en termes d'environnement et de respect des normes futures de rejet de sel.

De nombreuses tentatives ont été menées.

15 Le brevet USP 4,902,298 propose une composition très complexe de chlorohydroxyde d'aluminium, de produits de condensation dicyandiamide - formaldéhyde à groupes méthylol libres, de sulfate de chrome et d'acide polyacrylique. La présence de proportions importantes de métaux comme le chrome et l'aluminium s'opposent à une évolution
20 vers la protection de l'environnement, qui est la tendance marquée actuelle (cf. « Leather Manufacture and Ecology », Anton Mayer, JALCA, Vol. 81, 1986.)

On se référera également à « Preservation and Tanning of Animal Hides », W. Marmer, Eastern regional research center, Agricultural
25 Research service, US Dpt. of Agri., Wyndmoor, PA, USA, qui indique que

la toxicité du chrome soulève l'inquiétude concernant « tous les produits contenant du chrome » . Ce même article évoque la possibilité de remplacer NaCl par KCl, en raison de l'inquiétude que soulève également le sodium (page 63).

- 5 Des associations de sel et de biocides ou antiseptiques ou chlorure de zinc, acide formique ou N-méthylolchloroacétamide ont été également tentées dans certains pays (« Short term preservation of hides in Zimbabwe », J.C. Barret, Jour. of Soc. of Leather Tech. and Chem., Vol. 70, page 83). Ce document indique également des associations
 10 complexes de sel NaCl avec des copolymères spécialement greffés de type spécifique amidon hydrolysé / polyacrylonitrile et de l'acide acétique, qui selon ce document ne sont pas rentables par rapport aux autres options visant à remplacer le sel par des agents moins polluants. Ce document confirme donc le préjugé qui existait concernant le coût
 15 prohibitif de toute tentative de substitution du NaCl.

Le brevet USP 4,834,763 utilise des associations de composés du chrome et d'agents de tannage synthétiques comme des produits de condensation de formaldéhyde, dérivés d'acide sulphonique, etc..., cf. col. 3.

- 20 R.G.H. Elliott (Jour. of the Soc. of Leather Techn. and Chem., Vol 67, page 31) établit une liste des traitements connus, les biocides, l'acide borique, des mélanges de sel-acide borique-naphtalène, antiseptiques, bactéricides, etc..... et souligne les problèmes de rejets de tels effluents, notamment de NaCl.
- 25 On a également proposé des résines aminées pour le cuir (Jour. Soc. Leather Techn. and Chem. Vol. 63 p 49, 2/79).

Il a maintenant été découvert que certains (co)polymères superabsorbants ou SAP sont capables de remplacer le sel de conservation des peaux brutes, dans certaines conditions.

- 30 Dans ce qui suit, on utilisera le mot « polymère » pour désigner également les copolymères, terpolymères etc..... De même l'abréviation

SAP désignera aussi bien les polymères superabsorbants que les copolymères, terpolymères, etc.... et leurs mélanges.

Les superabsorbants sont des polymères bien connus dans la chimie fine, et de tels polymères sont par exemple décrits dans les brevets :

5 - USP 3,669,103 polymère faiblement réticulé tel que poly-N-vinylpyrrolidone, polyvinyltoluènesulfonate, polysulfoéthylacrylate, poly-2-hydroxyéthyle acrylate, poly-vinylméthyloxazolidinone, polyacrylamide hydrolysé, acide polyacrylique, copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique, et sels de métal alcalin de tels polymères contenant des
10 groupes sulfonate ou carboxy, notamment polyacrylamide partiellement hydrolysé, faiblement réticulé.

- FR 2 559 158 polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique, copolymères greffés réticulés du type polysaccharide /
15 acide acrylique ou méthacrylique, terpolymères réticulés du type acide acrylique ou méthacrylique / acrylamide / acrylamide sulfoné et leurs sels de métaux alcalino-terreux ou alcalins.

Ces polymères ont pour principale caractéristique une forte capacité à gonfler en milieu aqueux. Ils sont utilisés notamment en agriculture pour retenir l'eau dans les sols, dans les produits d'hygiène pour bébés
20 destinés à contenir l'urine et applications analogues.

Il a été découvert de manière surprenante que de tels superabsorbants sont capables, non seulement d'absorber l'eau contenue dans l'intérieur d'une peau (ce qui n'était pas évident car le polymère est appliqué en surface), mais aussi de laisser subsister une humidité résiduelle
25 appropriée, ce qui était encore moins évident (en effet, dans l'art antérieur, on recherchait des superabsorbants pour leur capacité à absorber la quantité maximale d'eau, et non pas une partie seulement).

L'emploi des super absorbants selon l'invention réalise une nouvelle méthode de traitement de la peau fraîche évitant

d'une part :

– au sein de l'abattoir,

- la formation d'effluents chargés de chlorure de sodium, par rétention d'eau au cours des opérations de déshydratation, et le ruissellement de saumure,

d'autre part :

– au sein des tanneries-mégisseries,

- la réduction de la charge polluante des effluents engendrés par les opérations de réhydratation de la peau brute salée au cours de sa transformation en cuir.

Par ailleurs, un autre mérite du demandeur est d'avoir cherché une solution au problème précité, à l'aide de superabsorbants, alors qu'il est évident que le coût des polymères en cause est de très loin supérieur à celui du sel, ce qui créait naturellement un fort préjugé contre l'emploi de tels polymères face à un produit de base aussi peu onéreux que le sel. Il a cependant été découvert selon l'invention que les polymères superabsorbants permettent de réduire considérablement (par un facteur d'environ 6 fois) le temps de traitement, avec pour résultat le fait de rétablir grandement l'équilibre économique du traitement par un polymère. En effet, les peaux peuvent tourner environ 6 fois plus vite dans les abattoirs, avec un gain très important en termes de rentabilité d'investissement, de réduction de stocks et de réduction des capacités frigorifiques. Par ailleurs, les polymères superabsorbants permettent de réduire considérablement la quantité d'eau de ruissellement ou « eau de réessuyage » ce qui représente encore des avantages importants en termes d'économie de traitement et d'investissement aussi bien que de respect de l'environnement. Enfin, les polymères permettent un traitement avant le transport vers la tannerie, avec une quantité d'eau moindre que la peau brute, d'où une réduction importante des coûts de transport. En fait, le traitement selon l'invention par les polymères SAP permet d'éliminer une importante fraction d'eau « piégée » dans le

SAP, grâce à un simple brossage du SAP gonflé, avant expédition vers les tanneries. Ceci conduit à une réduction importante des coûts de transport, de l'ordre de 15%.

5 De plus, le tanneur et les abattoirs ont moins de sel à rejeter, avec un impact important sur l'économie du traitement et, naturellement, l'environnement.

Ainsi, il est apparu que l'emploi selon l'invention de polymères superabsorbants correspondait, contrairement au préjugé antérieur, à un traitement économiquement réaliste.

10 Surtout, comme indiqué ci-dessus, l'invention permet le respect des normes futures en réduisant très fortement la quantité de sel à utiliser.

Cette réduction est de l'ordre de 30 à 80 % en poids environ, comme on le verra dans les exemples ci dessous.

15 Les polymères superabsorbants que l'on peut utiliser selon l'invention sont tous les polymères de ce type capables d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on les dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister l'humidité interne nécessaire à la bonne conservation de la peau.

20 On cherchera notamment à utiliser des polymères superabsorbants capables de laisser subsister une humidité résiduelle dans la peau comprise entre 20 et 70 % en poids, de préférence de l'ordre de 50 % en poids.

25 Les monomères que l'on pourra utiliser selon l'invention pour former des polymères superabsorbants appropriés sont les suivants, à titre non limitatif:

1. Monomères contenant des groupes de carboxyles : Acides mono ou polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique, tel que l'acide (méth)acrylique (c'est à dire l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique), l'acide maléique et l'acide fumarique.

2. Monomères contenant des groupes de type anhydride d'acide carboxylique : Acides anhydrides polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique (tel que l'anhydride maléique).

5 3. Monomères contenant des sels d'acide carboxylique : Sels hydrosolubles (sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine, etc.) d'acides mono ou polycarboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de sodium, (méth)acrylate de triméthylamine, (méth)acrylate de triéthanolamine, maléate de sodium, maléate de
10 méthylamine).

4. Monomères contenant des groupes d'acide sulfonique : Acides vinylsulfoniques aliphatiques ou aromatiques (tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide vinyltoluènesulfonique,
15 acide sulfonique de styrène), acides sulfoniques (méth)acryliques (tel que le sulfopropyl (méth)acrylate, l'acide sulfonique de propyl de 2-hydroxy-3-(méth)acryloxyde.

5. Monomères contenant des groupes de sels d'acide sulfonique : Sels
20 de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine de monomères contenant des groupes d'acides sulfoniques comme indiqué ci-dessus.

6. Monomères contenant des groupes d'hydroxyl : alcools à insaturation monoéthylénique (tels que l'alcool (méth)allyl), les éthers ou esters de
25 polyols à insaturation monoéthylénique (glycols d'alkylène, glycérol, polyols de polyoxyalkylène), tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyl, le (méth)acrylate d'hydroxypropyl, le (méth)acrylate de triéthylène glycol, éther de mono (méth)allyl de poly(oxyéthylène oxypropylène) (dans lequel les groupes d'hydroxyl peuvent être éthérifiés ou estérifiés).

7. Monomères contenant des groupes d'amides : (méth)acrylamide, N-alkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylacrylamide, N-hexylacrylamide), N, N-dialkyl (méth)acrylamides (tels que N, N-diméthylacrylamide, N,N-di-n-propylacrylamide), N-hydroxyalkyl
 5 (méth)acrylamides (tels que le N-méthylol(méth)acrylamide, N-hydroxyéthyl (méth)acrylamide), N,N-dihydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N,N-dihydroxyéthyl (méth)acrylamide), lactames de vinyl (tels que le N-vinylpyrrolidone).

10 8. Monomères contenant des groupes amino : esters contenant des groupes amino (par exemple des esters de dialkylaminoalkyl, esters de dihydroxyalkylaminoalkyl, esters de morpho-linoalkyl, etc.) d'acide mono ou di-carboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le
 15 (méth)acrylate de diméthylaminoéthyl, le (méth)acrylate de diéthylaminoéthyl, le (méth)acrylate de morpholinoéthyl, le fumarate de diméthyl aminoéthyl), des composés de vinyl hétérocyclique (tels que les pyridines de vinyl (par exemple 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, N-vinyl pyridine), N-vinyl imidazol).

20 9. Monomères contenant des groupes des sels d'ammonium quaternaires : Sels de N,N,N-trialkyl-N-(méth)acryloyloxyalkylammonium (tels que le chlorure de N,N,N-triméthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de N,N,N-triéthyl-N--
 25 (méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de triméthyl ammonium 2-hydroxy-3-(méth)-acryloyl-oxypropyl).

De préférence :

- acrylamide, acide acrylique, acide méthacrylique, diméthylaminoéthyl acrylate sulfométhylé ou chlorométhylé,
- diméthylaminoéthylméthacrylate chlorométhylé ou sulfométhylé.

Des polymères superabsorbants préférés selon l'invention sont les suivants:

- polyacrylamides réticulés
- polyacrylates réticulés
- 5 - copolymères réticulés acrylamide / acrylate
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylacrylate (ADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylméthacrylate (MADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés.
- 10 Parmi les résines absorbant l'eau qu'on peut utiliser dans l'invention, on citera par exemple des polymères réticulés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, des copolymères greffés et réticulés du type polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, des copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/
- 15 acrylamide/acrylamide sulfoné et leurs sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple les produits de réticulation d'un homopolymère de l'acide acrylique ou d'un sel de cet acide, de copolymères acide acrylique (ou sel de l'acide acrylique)/acide méthacrylique (ou sel de l'acide méthacrylique) et de copolymères
- 20 greffés amidon/acide acrylique (ou sel de cet acide) ; des hydrolysats de copolymères greffés réticulés polysaccharide/acrylate ou méthacrylate d'alkyle, des hydrolysats de copolymères greffés réticulés polysaccharide/acrylonitrile, des hydrolysats de copolymères réticulés polysaccharide/acrylamide, par exemple des produits de réticulation de
- 25 copolymères greffés amidon/acrylate d'éthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/méthacrylate de méthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/acrylonitrile hydrolysés, et de copolymères greffés amidon/acrylamide hydrolysés ; des hydrolysats de copolymères

5 réticulés acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acétate de vinyle, par exemple des produits de réticulation de copolymères hydrolysés méthacrylate d'éthyle/acétate de vinyle et de copolymères hydrolysés acrylate de méthyle/acétate de vinyle ; des hydrolysats de copolymères greffés réticulés amidon/acrylonitrile/acrylamide/acide 2-méthylpropane-sulfonique ; des hydrolysats de copolymères greffés réticulés amidon/acrylonitrile/acide vinylsulfonique ; de la carboxy-méthylcellulose sodique réticulée et des produits analogues. Ces produits peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux.

10 Parmi les résines absorbant l'eau qui ont été mentionnées ci-dessus, on préfère les polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique ; les copolymères greffés réticulés polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/acrylamide/acrylamide sulfoné.

15 On pourra également utiliser des mélanges de superabsorbants, par exemple de granulométrie différente, ou de composition chimique différente, ou de granulométrie et de composition chimique différentes.

20 Notamment, on pourra combiner au moins deux SAP de granulométries différentes adaptées pour obtenir une couverture optimale de la surface de la peau.

L'homme de métier saura sélectionner les polymères ou copolymères les mieux adaptés, ainsi que leurs mélanges, à l'aide de ses connaissances propres et éventuellement d'essais de routine, et de la description et des exemples de la présente demande.

25 Il a également été découvert qu'il était essentiel de ne pas utiliser un superabsorbant seul, mais plutôt une combinaison d'un agent hydrophile ou hygroscopique comme le sel et de superabsorbant ou d'un mélange de superabsorbants.

En effet, un surperabsorbant utilisé seul produit un effet néfaste car il se forme une couche de surface qui bloque l'eau au voisinage de la surface de la peau. De plus, les couches profondes de l'épaisseur de la peau sont trop sèches, avec les inconvénients sérieux précités. Enfin, il se
5 forme une frontière entre une zone très sèche interne et une zone très humide de surface, qui représente un milieu idéal pour la prolifération bactérienne.

Cet effet adverse était relativement prévisible, compte tenu des propriétés connues des superabsorbants, notamment leur pouvoir
10 gonflant très puissant. Il est probable que ce facteur a aussi dissuadé l'industrie considérée de rechercher l'emploi de ces produits.

Selon l'invention, on utilise donc des compositions contenant au moins un mélange de:

- au moins un (co)polymère superabsorbant ou SAP et de
- 15 - au moins un autre agent hygroscopique
- éventuellement des bactéricides, biocides, antiseptiques, des agents de conservation, et analogues.

Comme agents hygroscopiques additionnels, on citera:

- le sel
- 20 - CaCl_2 , MgCl_2 , KCl , et analogues connus de l'homme de métier.

L'agent hygroscopique préféré sera le sel NaCl .

Comme additifs et bactéricides, biocides, antiseptiques, etc... on citera :

- les produits commercialisés sous les noms de marque Phenonip (TM) et Acticide L.A. (TM),
- et les autres produits connus de l'homme de métier,

5 ainsi que leurs mélanges.

Les proportions entre le polymère superabsorbant (ou le copolymère, ou le mélange de plusieurs (co)polymères superabsorbants) et l'autre ou les autres agents hydrophiles seront établies entre 80 et 20, de préférence entre 65 et 35, de préférence autour de 50/50% en poids.

10 Les meilleurs résultats ont été obtenus à ce jour avec un mélange de superabsorbant (SAP) et de sel en proportions voisines de 50 / 50 en % en poids.

Il se forme une couche de SAP légèrement gonflé, que l'on peut éliminer par simple brossage, et qui laisse subsister une humidité
15 résiduelle appropriée dans la peau.

On notera que le brossage forme des particules gélatineuses, faciles à rassembler et à rejeter, contrairement aux eaux de ruissellement provenant d'un traitement classique au sel. Cet avantage est essentiel.

Par ailleurs, ceci procure un autre avantage important, qui est la
20 possibilité de réutiliser le SAP.

On utilisera de préférence des (co)polymères superabsorbants de taille de particule inférieure à environ 6 mm, de préférence comprise entre 0,3 et 4 mm, de préférence, entre 0,5 et 3,15 mm. Les particules ne doivent pas être trop volumineuses, car elles conduisent à un dessèchement
25 localisé de la peau. Par ailleurs, une granulométrie trop fine colmate la surface de la peau côté chair et l'effet en est considérablement réduit.

On recherchera également les granulométries permettant une optimisation de l'homogénéisation du mélange agent hygroscopique / SAP.

5 Ici encore, l'homme de métier saura adapter les compositions de traitement en fonction des peaux et à l'aide, éventuellement, d'essais de routine. Notamment, et comme indiqué ci-dessus, des mélanges de SAP présentant des granulométries différentes pourront être utilisés, notamment en combinant une granulométrie fine avec une granulométrie plus grossière afin de réaliser une couverture optimale de la surface de
10 la peau.

Les mélanges ou compositions selon l'invention pourront incorporer divers additifs comme des bactéricides, des agents de conservation, et analogues.

15 Notamment, l'emploi conjoint d'un bactéricide permet de réduire encore la proportion de sel dans le mélange.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description et des exemples, qui sont donnés à titre non limitatifs.

EXEMPLES

Données de départ:

Poids de la peau :

bovin : 25 à 50 kg (70 % eau - 30 % matière)

veau : 8 à 12 kg

EXEMPLE 1

Emploi de superabsorbant seul

25 Le polymère superabsorbant ou SAP utilisé est le produit AQUASORB 3005 KL (TM) commercialisé par le Demandeur, avec une granulométrie de 0,5 - 3,15 mm.

Il s'agit d'un copolymère de type acrylamide / acrylate réticulé préparé par polymérisation radicalaire.

Traitement de conservation:

400 g AQUASORB (TM) / kg de peau

- 5 Après 24 h de contact avec le superabsorbant appliqué côté chair, en couche homogène, la déshydratation est irrégulière dans l'épaisseur de la peau, et on constate une vitrification des couches externes de la peau.

La perte de poids constatée, de 20 %, correspond à l'effet de déshydratation souhaité mais l'absence d'homogénéité dans l'épaisseur
10 de la peau ne permet pas d'envisager l'emploi de superabsorbant seul.

EXEMPLE 2

Emploi d'un mélange chlorure de sodium et superabsorbant

Le superabsorbant retenu est le AQUASORB 3005 KL (TM) et permet de réaliser un mélange 50/50 avec du chlorure de sodium (pour NaCl,
15 granulométries utilisées : 1,25 mm à 3,15 mm pour les parties adultes, 0,4 mm à 1 mm pour les peaux de veaux).

Traitement de conservation:

200 g AQUASORB (TM) / kg de peau

200 g de sel / kg de peau

- 20 on a constaté que le sel se fixe dans la peau, et on ne trouvera donc pas de sel pour les abattoirs dans les déchets.

Après 24 h la peau a perdu 20 % de poids et on obtient une peau prête pour le tanneur.

La quantité de mélange 50/50 en poids utilisée pour obtenir une
25 couverture homogène de la peau est de 400 g de mélange / kg de peau

fraîche (dans le cas de NaCl seul, la quantité utilisée est de 400 g NaCl / kg peau fraîche).

Dans cet exemple, la présence de sel permet une déshydratation sans «effet de surface».

5 L'emploi du mélange 50/50, sur la base de 400 g/kg peau fraîche permet de retrouver dans la peau déshydratée :

- une teneur en sel de 15 à 20 %
- un taux d'humidité ramené de 70 à 50 %.

CONCLUSIONS

10 La peau fraîche traitée selon l'invention, et notamment avec le mélange 50/50 de NaCl et d'AQUASORB 3005 KL (TM) se trouve dans l'état habituellement rencontré dans les conditions industrielles actuelles (emploi de NaCl seul).

15 Cet état est observé après seulement 24 h de contact, sans ruissellement de saumure, par opposition aux 15 jours de « piles » nécessaires dans l'art antérieur pour éliminer par égouttage 20 % d'eau (par rapport au poids initial de la peau), chargée de sel (ce qui représente plus de 50 % du sel utilisé : 200 à 250 g/kg peau).

20 La conservation (stabilisation des bactéries) est assurée par déshydratation suffisante et présence de sel.

Les peaux ainsi traitées peuvent subir normalement les opérations de réhydratation grâce à la présence de sel sous la peau.

25 Le superabsorbant et l'eau qu'il contient doit être éliminé de la surface des peaux et ne doit pas accompagner les peaux chez le tanneur, mais ceci s'effectue facilement par simple brossage.

On a également réalisé les essais suivants :

PRÉAMBULE EXPÉRIMENTAL

5 Les essais de déshydratation sur peau de bovin avec emploi de super absorbants sont réalisés à partir de peau de velle fraîche, d'un poids frais moyen de 25 kg, en provenance de la société du marché aux cuirs de Lyon et de sa région (69 Corbas).

A - TENEUR EN EAU DE LA PEAU FRAÎCHE

10 Le degré d'hydratation des peaux utilisées est calculé à partir de 3 échantillons de peau fraîche, séchés 24 heures à l'étuve à 105°C (Tableau 1).

Le degré d'humidité des peaux sera pris entre 65 et 70 %.

La dispersion des valeurs trouvées se justifie par la présence plus ou moins abondante des poils sur les échantillons prélevés.

B - PRODUITS ABSORBANTS TESTÉS

15 Trois produits super absorbants sont testés comme agents de déshydratation des peaux fraîches : ils seront désignés par les références : produits A, B, C.

Produit A : AQUASORB 3005 KM,

Produit B : AQUASORB 3005 KL,

20 Produit C : PR 3005 A,

commercialisés par le Déposant SNF SA.

Caractéristiques granulométriques :

Produit A : grain fin

Produit B : grain moyen

25 Produit C : gros grain.

C - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les surfaces de peaux traitées sont découpées à partir des peaux de velles fraîches entières.

Les échantillons ont une surface de 50 x 50 cm.

- 5 Les produits absorbants utilisés en quantité déterminée (par rapport au poids de peau traitée) sont étalés en couche uniforme soit sur un support inox pour un contact de la chair avec le produit déshydratant, soit directement sur le côté chair par saupoudrage.

- 10 Les échantillons ainsi traités sont laissés au repos à température ambiante pour la durée de l'essai, et protégés contre l'évaporation par un film plastique.

ÉVOLUTION DE LA DÉSHYDRATATION DANS LE TEMPS

A - CHOIX DU SUPER ABSORBANT

Les trois produits A, B, C, sont testés.

- 15 A chaque échantillon de peau correspond un poids de super absorbant identique au poids de peau fraîche.

- 20 1ère série d'essais : le super absorbant est étalé en couche homogène sur le support inox et sur une surface de 50 x 50 cm, les échantillons de peau sont en contact avec le produit absorbant par le côté chair (le côté poils de la peau étant apparent).

2ème série d'essais : l'échantillon de peau est en contact avec le support inox par le côté poils, le super absorbant est alors saupoudré côté chair en couche homogène.

- 25 Pour les deux séries d'essais, les échantillons de peau restent en contact 24 heures.

Les résultats (Tableau 2) montrent que pour toute granulométrie de super absorbant, la perte en poids de la peau fraîche est comprise entre 24,24 et 27,54 % soit pour une peau fraîche initialement à 67,5 % d'humidité : un degré d'humidité ramené entre 40 et 43 % d'eau.

5 L'humidité de la peau fraîche ainsi déshydratée serait inférieure à celle généralement constatée après salage et stockage dans les conditions industrielles.

10 **OBSERVATIONS** : La déshydratation, quel que soit l'absorbant utilisé (produit A, B ou C) n'est pas homogène dans l'épaisseur de la peau. En effet, il est possible d'observer une vitrification côté chair de la peau, conséquence du très fort pouvoir absorbant utilisé dans les conditions définies dans les deux séries d'essais ci-dessus.

Cet effet déshydratant très marqué entraîne une rigidité excessive de la peau qui nuit à sa manipulation au cours du pliage avant stockage.

15 Les résultats de ces deux séries d'essais ne montrent pas de différence significative de la quantité d'eau absorbée par les différents produits A, B ou C, et par la position du super absorbant (peau placée sur le super absorbant ou dessous : 24,53 à 27,54 % dans le premier cas contre 24,24 à 27,54 % dans le second.) Même si le déplacement de
20 l'eau doit être supérieur par effet d'égouttage, lorsque la peau est posée par le côté chair sur le super absorbant, après 24 heures de contact, cet effet n'entraîne pas de variation significative dans la perte en eau de la peau, compte tenu de la dispersion des valeurs calculées de la perte en eau, l'absorption de l'eau par les différents super absorbants s'étant
25 stabilisée au cours des 24 heures. Dans les deux séries d'essais, l'effet de blocage constaté suite à la déshydratation excessive de la couche externe de la peau conduit à un équilibre.

3- Cette déshydratation très poussée côté chair, que d'une part bloque le déplacement de l'eau vers le super absorbant, serait néfaste à une reprise en eau homogène de la peau au cours des premières opérations de réhydratation effectuées pendant les opérations de transformation de la peau en cuir.

Au cours des manipulations, en particulier au moment de la séparation du super absorbant pour peser la peau déshydratée :

5 – le produit A (grains fins) est le plus difficile à éliminer par balayage, sa fine granulométrie lui conférant un caractère gel trop marqué.

– Pour les produits B et C, (grains moyens à gros), l'absence de « collant » permet de séparer le produit absorbant de la peau avant d'effectuer la seconde pesée.

10 Le grain moyen (produit B - Aquasorb 3005 KL) est retenu pour son comportement au cours des manipulations et sa granulométrie voisine de celle du sel utilisé permettrait le mélange des deux produits (super absorbant et chlorure de sodium) avant application sur la peau.

15 D'autre part, l'emploi de différentes quantités d'Aquasorb 3005 KL, utilisé pour couvrir complètement par saupoudrage la surface de peau fraîche à déshydrater, conduit à retenir une quantité de super absorbant de 400 g par kg de peau fraîche. En effet :

– au-dessous de 400 g/kg, la couverture de la peau n'est pas homogène,

– au-dessus la quantité de super absorbant serait en excès.

20 Au cours des essais suivants il sera successivement étudié :

– l'évolution de la déshydratation dans le temps,

– l'emploi du mélange super absorbant et chlorure de sodium.

25 Dans tous les cas le super absorbant ou le mélange super absorbant / chlorure de sodium sera appliqué par saupoudrage côté chair de la peau, ce qui restitue les conditions opératoires du salage.

B - UTILISATION DU SUPER ABSORBANT SEUL

5. Ayant retenu l'application par saupoudrage côté chair de la peau fraîche avec 400 g/kg de peau fraîche, et sélectionné l'Aquasorb 3005 KL, une série d'essais est réalisée pour suivre la déshydratation dans le temps.

En Tableau 3 figurent les résultats des essais réalisés :

10. – sur le même échantillon de peau pesé après 24, 48, 72 et 96 heures. Avant chaque pesée la peau est débarrassée du super absorbant, réservé pendant le temps de la pesée, et saupoudré à nouveau pour une durée de contact supplémentaire de 24 heures.

15. Pour suivre également la perte en eau occasionnée par les manipulations et l'évaporation au cours de ces manipulations, deux autres séries d'essais sont menées en parallèle pour lesquels les échantillons de peau ne sont pesés respectivement qu'après 48 et 72 heures, puis chaque 24 heures jusqu'à 96 heures de contact.

Dans chaque série d'essais la déshydratation se poursuit pendant toute la durée de contact.

Les résultats ont été rassemblés sur les **figures 1, 2 et 3** annexées.

20. Les essais 1-2-3 et 4 sont réalisés sur le 1er échantillon de peau, de poids initial connu et repesé après 24, 48, 72 et 96 heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL et après balayage.

Les essais 5-6 et 7 sont réalisés sur le 2ème échantillon de peau, de poids initial connu et repesé après 48, 72 et 96 heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL et après balayage.

25. Les essais 8 et 9 sont réalisés sur le 3ème échantillon de peau, de poids initial connu et repesé après 72 et 96 heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL et après balayage.

Une perte supplémentaire allant jusqu'à 2,5 % est effectivement constatée lorsque l'échantillon est pesé après une durée de contact identique mais sans balayage et nouveau saupoudrage intermédiaires.

5 La perte d'eau, de 24,70 % après 24 heures de contact, obtenue avec 400 g de super absorbant par kg de peau fraîche est inférieure à celle initialement déterminée (25,37/26,98) avec emploi d'un poids de super absorbant identique à celui de l'échantillon de peau fraîche. De plus, avec emploi de 400 g/kg, l'effet de déshydratation massif des couches externes de la peau n'est pas aussi marqué qu'avec l'emploi
10 d'une quantité de super absorbant supérieure.

Pour placer la peau fraîche en état de conservation, c'est-à-dire réduire son taux d'humidité de 25 %, il ne faudrait que 24 heures, comparativement aux 10 à 15 jours d'égouttage nécessaires dans le cas du salage seul.

15 Pour limiter la perte en eau de la peau au cours des 24 premières heures de contact avec l'Aquasorb 3005 KL, l'addition de chlorure de sodium au super absorbant est testée ci-après.

C - UTILISATION DU MÉLANGE AQUASORB 3005 KL / CHLORURE DE SODIUM

20 L'objectif de cet essai est de suivre l'évolution dans le temps de la déshydratation de la peau fraîche en employant une quantité égale d'Aquasorb 3005 KL et de chlorure de sodium pour un total de 400 g/kg de peau fraîche.

25 Les résultats des essais, en Tableau 4, permettent de suivre la perte en poids de la peau au cours de sa déshydratation.

La perte en poids de l'échantillon balayé ne représente pas directement la perte en eau de la peau, mais la résultante entre la déshydratation de la peau et son absorption de sel.

De la même manière le Tableau 5 permet de suivre la variation de l'humidité de la peau en cours de déshydratation ainsi que son gain en sel.

CONCLUSIONS

5 D'une manière générale, les trois produits Aquasorb (TM) peuvent se substituer avantageusement au chlorure de sodium pour la déshydratation de la peau fraîche de bovin.

10 Pour des raisons pratiques la sélection parmi les trois produits testés est basée sur la granulométrie qui favorise d'une part la couverture homogène du côté chair de la peau, et son élimination par balayage. La granulométrie de l'Aquasorb 3005 KL : 0,5 - 3,15 est du même ordre que celle du chlorure de sodium : 0,4 - 3,15, utilisé industriellement.

15 L'utilisation d'un mélange Aquasorb 3005 KL / chlorure de sodium, permet d'éviter la déshydratation trop rapide que l'on remarque avec emploi de super absorbant seul.

20 La quantité de mélange Aquasorb 3005 KL / chlorure de sodium est basée sur la quantité de produit nécessaire à couvrir de façon homogène le côté chair de la peau : 400 g/kg de peau fraîche de bovin adulte. Le mélange 50/50 peut être modifié pour régler le taux d'humidité résiduelle de la peau déshydratée, ainsi que la teneur en sel de cette même peau.

Si le chlorure de sodium est utilisé habituellement pour son faible coût et son « pouvoir antiseptique » aux concentrations présentes dans la peau, d'autres additifs au super absorbant sont envisageables :

- 25
- produits hygroscopiques permettant de limiter la déshydratation de la peau fraîche,
 - bactéricides pour protéger la peau déshydratée pendant son stockage.

L'objectif étant toujours de réduire de 20 % le degré d'humidité de la peau fraîche, et de préserver cette peau de tout développement bactérien pendant le stockage avant transformation en cuir.

5 Les essais ont été réalisés comme indiqué initialement, sur des échantillons prélevés sur des peaux de vaches de 25 kg. Les résultats tirés de ces essais sont propres à cette catégorie de peau. Les peaux étant commercialisées par catégorie en poids (un lot de peaux étant caractérisé par le poids moyen des peaux : la raie), les résultats peuvent varier d'une catégorie à l'autre, dans les limites des rapports poids /
10 surface des peaux. En général les chiffres liés à la déshydratation des peaux sont des moyennes connues à partir d'observations faites sur des raies différentes, ce n'est que dans ce cas que l'on peut associer un intervalle de confiance aux valeurs annoncées.

Tableau 1

15 TENEUR EN EAU DES PEAUX DE BOVINS

– calculée par mesure de la perte en poids d'un échantillon de peau fraîche au cours d'un séjour de 24 heures à l'étuve à 105°C.

– degré d'humidité moyen : 67,54 %.

Tableau 2

20 COMPORTMENT DES SUPER ABSORBANTS VIS A VIS DE LA PEAU FRAÎCHE

La perte en eau de la peau de bovin fraîche est calculée après mesure de la perte en poids de la peau fraîche restée 24 heures en contact avec le super absorbant.

1ère série d'essais :

Un poids de super absorbant, identique au poids de l'échantillon de peau prélevé de 50 x 50 cm est étalé en couche homogène sur un support inox. La peau est mise en contact avec le super absorbant par le
 5 côté chair.

2ème série d'essais :

Les échantillons de peau fraîche de 50 x 50 cm sont placés sur le support inox, en contact par le côté poils ; le produit absorbant d'un poids égal à celui de l'échantillon de peau fraîche, est saupoudré sur le côté
 10 chair de la peau.

Tableau 3

ÉVOLUTION DE LA DÉSHYDRATATION DANS LE TEMPS AVEC UTILISATION DE SUPER ABSORBANT SEUL

A - Utilisation du même échantillon de peau fraîche pour suivre
 15 l'évolution de la déshydratation dans le temps après balayage et réemploi du super absorbant, sur la base de 400 g/kg de peau fraîche.

B - Utilisation de deux autres échantillons de peau fraîche pour n'effectuer les secondes pesées que 48 ou 72 heures après le début de l'essai, évitant ainsi les pertes par manipulation et évaporation.

Tableau 4

ÉVOLUTION DANS LE TEMPS DE LA PERTE EN POIDS DE LA PEAU AVEC UTILISATION DU MÉLANGE SUPER ABSORBANT / CHLORURE DE SODIUM

A - Utilisation du même échantillon de peau fraîche pour suivre
 25 l'évolution de la déshydratation dans le temps après balayage et réemploi du mélange absorbant, sur la base de 400 g/kg de peau fraîche (200 g Aquasorb 3005 KL/200 g. NaCl).

B - Utilisation de deux autres échantillons de peau fraîche pour n'effectuer les secondes pesées que 48 ou 72 heures après le début de l'essai, évitant ainsi les pertes par manipulation et évaporation.

Tableau 5

5 ÉVOLUTION DANS LE TEMPS DE :

- L'HUMIDITÉ DE LA PEAU EN COURS DE DÉSHYDRATATION
- LA QUANTITÉ DE SEL DANS LA PEAU

AVEC UTILISATION DU MÉLANGE SUPER ABSORBANT/ CHLORURE DE SODIUM

10 Utilisation du même échantillon de peau fraîche pour suivre l'évolution de la déshydratation dans le temps après balayage et réemploi du mélange super absorbant / chlorure de sodium, sur la base de 400 g/kg de peau fraîche.

Après chaque période de contact, un échantillon de peau de 5 x 5 cm est prélevé et séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

15 En même temps le gain en sel est déterminé: après déshydratation de l'échantillon ayant servi à la détermination de l'humidité, le prélèvement est calciné pour déterminer la teneur en chlorure de sodium.

L'invention concerne encore:

20 - les compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisées en ce qu'elles contiennent les superabsorbants et agent hygroscopique suivants :

NaCl + SAP 1

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 2

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 100 - 800 microns) ou

5

SAP 1 + SAP 2

(polyacrylate réticulé + copolymère acrylamide / acrylate, réticulé, granulométrie 0,1 à 3 mm) ou

SAP 3

10

(copolymère acrylamide, MADAME chlorométhylé, réticulé granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 4

(copolymère acrylamide, ADAME chlorométhylé, réticulé granulométrie 0,5 - 3 mm)

- 15 - les compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisées en ce qu'elles contiennent les agents suivants :

SAP Aquasorb 3005 KL (TM) acrylamide / acrylate réticulé

200 g / kg de peau

NaCl

200 g / kg de peau.

- 20 - un procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau avec une composition de conservation comme décrit ci-dessus.

- un procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux , caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau, sur la face opposée aux poils, avec une composition de conservation comme décrit ci-dessus.
- 5 - un procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée durant environ 24 h.
- les peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par une composition comme décrit ci-dessus.
- 10 - les peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par un procédé comme décrit ci-dessus.
- l'utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP pour la conservation des peaux d'animaux.
- l'utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP et d'un ou
15 plusieurs agent(s) hygroscopique(s) pour la conservation des peaux d'animaux.

Tableau 1

| ESSAIS | 1 | 2 | 3 |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Prise d'essais en g | 56,15 | 49,60 | 51,65 |
| M.S. en g | 16,88 | 17,20 | 16,86 |
| Perte d'eau en g | 39,27 | 32,40 | 34,79 |
| Perte d'eau en % | 69,94 | 65,32 | 67,36 |

M.S. = matières sèches

Tableau 2

| PRODUIT | A | A | B | B | C | C |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| GRAIN | FIN | FIN | MOYEN | MOYEN | GROS | GROS |
| Peau fraîche en g | 1200 | 1060 | 1340 | 1260 | 1700 | 1380 |
| Absorbant en g | 1200 | 1060 | 1340 | 1260 | 1700 | 1380 |
| Poids peau après 24 h | 900 | 820 | 1000 | 920 | 1260 | 1000 |
| Perte de poids en g | 300 | 260 | 340 | 340 | 440 | 380 |
| PERTE EN POIDS EN % | 25,00 | 24,53 | 25,37 | 26,98 | 25,88 | 27,54 |

| PRODUIT | A | A | B | B | C | C |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| GRAIN | FIN | FIN | MOYEN | MOYEN | GROS | GROS |
| Peau fraîche en g | 1380 | 1640 | 1320 | 1520 | 970 | 1560 |
| Absorbant en g | 1380 | 1640 | 1320 | 1520 | 970 | 1560 |
| Poids peau après 24 h | 1020 | 1300 | 1020 | 1140 | 750 | 1180 |
| Perte de poids en g | 380 | 420 | 320 | 380 | 240 | 380 |
| PERTE EN POIDS EN % | 27,54 | 25,61 | 24,24 | 25,00 | 24,74 | 24,36 |

Tableau 3

| N° ESSAI | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TEMPS DE CONTACT | 24 heures | 48 heures | 72 heures | 96 heures |
| POIDS PEAU FRAÎCHE | 1700 | 1700 | 1700 | 1700 |
| POIDS ABSORBANT | 680 | 680 | 680 | 680 |
| POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE | 1360 | 1200 | 1040 | 980 |
| PERTE EN EAU | 420 | 500 | 660 | 720 |
| % PERTE EN EAU | 24,70 | 29,41 | 38,82 | 42,35 |

| N° ESSAI | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TEMPS DE CONTACT | 48 h | 72 h | 96 h | 72 h | 96 h |
| POIDS PEAU FRAÎCHE | 1340 | 1340 | 1340 | 1200 | 1200 |
| POIDS ABSORBANT | 536 | 536 | 536 | 480 | 480 |
| POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE | 920 | 800 | 740 | 700 | 640 |
| PERTE EN EAU | 420 | 540 | 600 | 500 | 560 |
| % PERTE EN EAU | 31,34 | 40,30 | 44,78 | 41,66 | 46,66 |

Tableau 4

| N° ESSAI | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TEMPS DE CONTACT | 24 heures | 48 heures | 72 heures | 96 heures |
| POIDS PEAU FRAÎCHE | 3300 | 3300 | 3300 | 3300 |
| POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE BALAYAGE | 2700 | 2460 | 2340 | 2280 |
| PERTE EN POIDS en g | 600 | 840 | 960 | 1020 |
| PERTE EN POIDS en % | 18,18 | 25,45 | 29,09 | 30,91 |

| N° ESSAI | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| TEMPS DE CONTACT | 48 h | 72 h | 96 h | 72 h | 96 h |
| POIDS PEAU FRAÎCHE | 2600 | 2600 | 2600 | 2300 | 2300 |
| POIDS PEAU APRÈS CONTACT DE BALAYAGE | 1940 | 1820 | 1760 | 1660 | 1580 |
| PERTE EN POIDS en g | 660 | 780 | 840 | 640 | 720 |
| PERTE EN POIDS en % | 25,38 | 30,00 | 32,31 | 27,82 | 31,30 |

Tableau 5

| N° ESSAI | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TEMPS DE CONTACT | 24 heures | 48 heures | 72 heures | 96 heures |
| POIDS PEAU FRAÎCHE | 3300 | 3300 | 3300 | 3300 |
| POIDS AQUASORB | 660 | 660 | 660 | 660 |
| POIDS NaCl | 660 | 660 | 660 | 660 |
| HUMIDITÉ DE LA PEAU après contact en % | 46,13 | 37,72 | 28,43 | 24,28 |
| GAIN DE LA PEAU EN NaCl en % | 7,62 | 9,46 | 14,72 | 16,22 |
| PERTE EN POIDS DE LA PEAU en % | 18,18 | 25,45 | 30,91 | 29,09 |

REVENDEICATIONS

1 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un mélange de :

- 5 - au moins un (co)polymère superabsorbant capable d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on le dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister l'humidité interne nécessaire à la bonne conservation de la peau, et de
- au moins un autre agent hydrophile,
- 10 - éventuellement des bactéricides, des agents de conservation, et analogues.

2 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon la revendication 1, caractérisées en ce que les
15 polymères superabsorbants utilisés sont ceux capables d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on les dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister l'humidité interne nécessaire à la bonne conservation de la peau.

3 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes
20 d'animaux selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants utilisés sont ceux capables d'absorber l'eau interne de la peau brute, lorsqu'on les dépose sur la surface de la peau, tout en laissant subsister une humidité résiduelle dans la peau comprise entre 20 et 70 % en poids, de préférence de l'ordre de 50 % en
25 poids.

4 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

caractérisées en ce que les monomères utilisés pour former des polymères superabsorbants appropriés sont choisis parmi les suivants

- 5 1. Monomères contenant des groupes de carboxyles : Acides mono ou polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique, tel que l'acide (méth)acrylique (c'est à dire l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique), l'acide maléique et l'acide fumarique.
- 10 2. Monomères contenant des groupes de type anhydride d'acide carboxylique : Acides anhydrides polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique (tel que l'anhydride maléique).
- 15 3. Monomères contenant des sels d'acide carboxylique : Sels hydrosolubles (sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine, etc.) d'acides mono ou polycarboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de sodium, (méth)acrylate de triméthylamine, (méth)acrylate de triéthanolamine, maléate de sodium, maléate de méthylamine).
- 20 4. Monomères contenant des groupes d'acide sulfonique : Acides vinylsulfoniques aliphatiques ou aromatiques (tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide vinyltoluènesulfonique, acide sulfonique de styrène), acides sulfoniques (méth)acryliques (tel que le sulfopropyl (méth)acrylate, l'acide sulfonique de propyl de 2-
25 hydroxy-3-(méth)acryloxyde.
5. Monomères contenant des groupes de sels d'acide sulfonique : Sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine de monomères contenant des groupes d'acides sulfoniques comme indiqué ci-dessus.

6. Monomères contenant des groupes d'hydroxyl : alcools à insaturation monoéthylénique (tels que l'alcool (méth)allyl), Les éthers ou esters de polyols à insaturation monoéthylénique (glycols d'alkylène, glycérol, polyols de polyoxyalkylène), tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyl, le (méth)acrylate d'hydroxypropyl, le (méth)acrylate de triéthylène glycol, éther de mono (méth)allyl de poly(oxyéthylène oxypropylène) (dans lequel les groupes d'hydroxyl peuvent être étherifiés ou estérifiés).
7. Monomères contenant des groupes d'amides : (méth)acrylamide, N-alkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylacrylamide, N-hexylacrylamide), N, N-dialkyl (méth)acrylamides (tels que N, N-diméthylacrylamide, N,N-di-n-propylacrylamide), N-hydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylol(méth)acrylamide, N-hydroxyéthyl (méth)acrylamide), N,N-dihydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N,N-dihydroxyéthyl (méth)acrylamide), lactames de vinyl (tels que le N-vinylpyrrolidone).
8. Monomères contenant des groupes amino : esters contenant des groupes amino (par exemple des esters de dialkylaminoalkyl, esters de dihydroxyalkylaminoalkyl, esters de morpho-linoalkyl, etc.) d'acide mono ou di-carboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyl, le (méth)acrylate de diéthyl-aminoéthyl, le (méth)acrylate de morpholinoéthyl, le fumarate de diméthyl aminoéthyl), des composés de vinyl hétérocyclique (tels que les pyridines de vinyl (par exemple 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, N-vinyl pyridine), N-vinyl imidazol).

9. Monomères contenant des groupes des sels d'ammonium quaternaires : Sels de N,N,N-trialkyl-N-(méth)acryloyloxyalkylammonium (tels que le chlorure de N,N,N-triméthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de N,N,N-triéthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de triméthyl ammonium 2-hydroxy-3-(méth)-acryloyl-oxypropyl).

5 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les monomères utilisés pour former des polymères superabsorbants appropriés sont choisis parmi les suivants:

- acrylamide, acide acrylique, acide méthacrylique, diméthylaminoéthyl acrylate sulfométhylé ou chlorométhylé,
- diméthylaminoéthylméthacrylate chlorométhylé ou sulfométhylé.

15 6 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que les les polymères superabsorbants sont choisis parmi les suivants:

- polyacrylamides réticulés
- 20 - polyacrylates réticulés
- copolymères réticulés acrylamide / acrylate
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylacrylate (ADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylméthacrylate (MADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés.
- 25

- des polymères réticulés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, des copolymères greffés et réticulés du type polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, des copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/
5 acrylamide/acrylamide sulfoné et leurs sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple les produits de réticulation d'un homopolymère de l'acide acrylique ou d'un sel de cet acide, de copolymères acide acrylique (ou sel de l'acide acrylique)/acide méthacrylique (ou sel de l'acide méthacrylique) et de copolymères
10 greffés amidon/acide acrylique (ou sel de cet acide) ;
- des hydrolysats de copolymères greffés réticulés polysaccharide/acrylate ou méthacrylate d'alkyle, des hydrolysats de copolymères greffés réticulés poly-saccharide/acrylonitrile,
- des hydrolysats de copolymères réticulés
15 polysaccharide/acrylamide, par exemple des produits de réticulation de copolymères greffés amidon/acrylate d'éthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/méthacrylate de méthyle hydrolysés, de copolymères greffés amidon/acrylonitrile hydrolysés, et de copolymères greffés amidon/acrylamide hydrolysés ;
- 20 - des hydrolysats de copolymères réticulés acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acétate de vinyle, par exemple des produits de réticulation de copolymères hydrolysés méthacrylate d'éthyle/acétate de vinyle et de copolymères hydrolysés acrylate de méthyle/acétate de vinyle ;
- des hydrolysats de copolymères greffés réticulés
25 amidon/acrylonitrile/acrylamide/acide 2-méthylpropane-sulfonique ;
- des hydrolysats de copolymères greffés réticulés amidon/acrylonitrile/acide vinylsulfonique ; de la carboxy-méthylcellulose sodique réticulée et des produits analogues, et leurs mélanges, de préférence :

- les polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique ; les copolymères greffés réticulés polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/acrylamide/acrylamide sulfoné.

5 7 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits ou obtenus dans les revendications 1 à 6.

10 8 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de granulométries différentes adaptées pour obtenir une couverture
15 optimale de la surface de la peau.

9 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de
20 composition chimique différente.

10 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de
25 granulométrie et de composition chimique différente.

12 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 10, et au
30 moins un agent hydrophile ou hygroscopique.

13 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles comprennent comme agent hygroscopique le sel NaCl.

5 14 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce qu'elles comprennent comme agent hygroscopique

- CaCl_2 , MgCl_2 , KCl.

10 15 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies entre 80 et 20 % en poids

15 16 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies entre 65 et 35 % en poids.

20 17 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies autour de 50 / 50% en poids.

25 18 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule inférieure à environ 6 mm et de préférence comprise entre 0,3 et 4 mm.

- 19 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule comprise entre 0,5 et 3 mm.
- 5 20 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule autour de 0,3 à 1 mm. .
- 10 21 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule combinant une granulométrie fine avec une granulométrie plus grossière.
- 15 22 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisées en ce qu'elles contiennent divers additifs comme des bactéricides, antiseptiques, des agents de conservation, et analogues.
- 20 23 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un bactéricide.
- 24 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins additif et/ou un bactéricidechoisis parmi les suivants et leurs mélanges :
- 25 - Phenonip (TM)
- Actacid L.A. (TM)

25 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisées en ce qu'elles contiennent les superabsorbants et agent hygroscopique suivants:

5 NaCl + SAP 1

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 2

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 100 - 800 microns) ou

SAP 1 + SAP 2 ou

10 (polyacrylate réticulé + copolymère acrylamide / acrylate, réticulé, granulométrie 0,1 à 3 mm)

SAP 3

(copolymère acrylamide, MADAME chlorométhylé, réticulé granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

15 SAP 4

(copolymère acrylamide, ADAME chlorométhylé, réticulé granulométrie 0,5 - 3 mm)

20 26 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisées en ce qu'elles contiennent les agents suivants :

SAP Aquasorb 3005 KL (TM) acrylamide / acrylate réticulé

200 g / kg de peau

NaCl

200 g / kg de peau.

- 5 27 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau avec une composition de conservation selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.
- 10 28 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau, sur la face opposée aux poils, avec une composition de conservation selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.
- 15 29 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée durant environ 24 h.
- 30 Peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.
- 20 30 Peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par un procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 29.

31 Utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP pour la conservation des peaux d'animaux.

31 Utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP et d'un ou plusieurs agent(s) hygroscopique(s) pour la conservation des peaux d'animaux.

5

caractérisées en ce que les monomères utilisés pour former des polymères superabsorbants appropriés sont choisis parmi les suivants

(1). Monomères contenant des groupes de carboxyles : Acides
5 mono ou polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique, tel que l'acide (méth)acrylique (c'est à dire l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique), l'acide maléique et l'acide fumarique.

(2). Monomères contenant des groupes de type anhydride d'acide
10 carboxylique : Acides anhydrides polycarboxyliques à insaturation monoéthylénique (tel que l'anhydride maléique).

(3). Monomères contenant des sels d'acide carboxylique : Sels
15 hydrosolubles (sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine, etc.) d'acides mono ou polycarboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de sodium, (méth)acrylate de triméthylamine, (méth)acrylate de triéthanolamine, maléate de sodium, maléate de méthylamine).

(4). Monomères contenant des groupes d'acide sulfonique : Acides
20 vinylsulfoniques aliphatiques ou aromatiques (tels que l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide vinyltoluènesulfonique, acide sulfonique de styrène), acides sulfoniques (méth)acryliques (tel que le sulfopropyl (méth)acrylate, l'acide sulfonique de propyl de 2-
25 hydroxy-3-(méth)acryloxyde.

(5). Monomères contenant des groupes de sels d'acide sulfonique : Sels de métal alcalin, sels d'ammonium, sels d'amine de monomères contenant des groupes d'acides sulfoniques comme indiqué ci-dessus.

(6). Monomères contenant des groupes d'hydroxyl : alcools à insaturation monoéthylénique (tels que l'alcool (méth)allyl), Les éthers ou esters de polyols à insaturation monoéthylénique (glycols d'alkylène, glycérol, polyols de polyoxyalkylène), tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyl, le (méth)acrylate d'hydroxypropyl, le (méth)acrylate de triéthylène glycol, éther de mono (méth)allyl de poly(oxyéthylène oxypropylène) (dans lequel les groupes d'hydroxyl peuvent être étherifiés ou estérifiés).

10

(7). Monomères contenant des groupes d'amides : (méth)acrylamide, N-alkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylacrylamide, N-hexylacrylamide), N, N-dialkyl (méth)acrylamides (tels que N, N-diméthylacrylamide, N,N-di-n-propylacrylamide), N-hydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N-méthylol(méth)acrylamide, N-hydroxyéthyl (méth)acrylamide), N,N-dihydroxyalkyl (méth)acrylamides (tels que le N,N-dihydroxyéthyl (méth)acrylamide), lactames de vinyl (tels que le N-vinylpyrrolidone).

20

(8). Monomères contenant des groupes amino : esters contenant des groupes amino (par exemple des esters de dialkylaminoalkyl, esters de dihydroxyalkylaminoalkyl, esters de morpho-linoalkyl, etc.) d'acide mono ou di-carboxylique à insaturation monoéthylénique (tel que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyl, le (méth)acrylate de diéthylaminoéthyl, le (méth)acrylate de morpholinoéthyl, le fumarate de diméthyl aminoéthyl), des composés de vinyl hétérocyclique (tels que les pyridines de vinyl (par exemple 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, N-vinyl pyridine), N-vinyl imidazol).

25

(9). Monomères contenant des groupes des sels d'ammonium quaternaires : Sels de N,N,N-trialkyl-N-(méth)acryloyloxyalkylammonium (tels que le chlorure de N,N,N-triméthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de N,N,N-triéthyl-N-(méth)acryloyloxyéthylammonium, chlorure de triméthyl ammonium 2-hydroxy-3-(méth)-acryloyl-oxypropyl).

5 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les monomères utilisés pour former des polymères superabsorbants appropriés sont choisis parmi les suivants:

- acrylamide, acide acrylique, acide méthacrylique, diméthylaminoéthyl acrylate sulfométhylé ou chlorométhylé,
- diméthylaminoéthylméthacrylate chlorométhylé ou sulfométhylé.

15 6 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que les les polymères superabsorbants sont choisis parmi les suivants:

- polyacrylamides réticulés
- 20 - polyacrylates réticulés
- copolymères réticulés acrylamide / acrylate
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylacrylate (ADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés
- copolymères acrylamide / diméthylaminoéthylméthacrylate (MADAME) sulfométhylés ou chlorométhylés.
- 25

- les polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique ; les copolymères greffés réticulés polysaccharide/acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères ternaires réticulés acide acrylique ou méthacrylique/acrylamide/acrylamide sulfoné.

5 7 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits ou obtenus dans les revendications 1 à 6.

10 8 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de granulométries différentes adaptées pour obtenir une couverture
15 optimale de la surface de la peau.

9 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de
20 composition chimique différente.

10 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 6, de
25 granulométrie et de composition chimique différente.

11 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce qu'elles comprennent des mélanges de superabsorbants tels que décrits dans les revendications 1 à 10, et au
30 moins un agent hydrophile ou hygroscopique.

12 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisées en ce qu'elles comprennent comme agent hygroscopique le sel NaCl.

- 5 13 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles comprennent comme agent hygroscopique

- CaCl_2 , MgCl_2 , KCl.

- 10 14 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies entre 80 et 20 % en poids

- 15 15 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies entre 65 et 35 % en poids.

- 20 16 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que les proportions entre le polymère superabsorbant et l'autre ou les autres agents hygroscopiques seront établies autour de 50 / 50% en poids.

- 25 17 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule inférieure à environ 6 mm et de préférence comprise entre 0,3 et 4 mm.

- 18 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule comprise entre 0,5 et 3 mm.
- 5 19 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule autour de 0,3 à 1 mm. .
- 10 20 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisées en ce que les polymères superabsorbants présentent une taille de particule combinant une granulométrie fine avec une granulométrie plus grossière.
- 15 21 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisées en ce qu'elles contiennent divers additifs comme des bactéricides, antiseptiques, des agents de conservation, et analogues.
- 20 22 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un bactéricide.
- 23 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins additif et/ou un bactéricidechoisis parmi les suivants et leurs mélanges :
- 25 - Phenonip (TM)
- Actacid L.A. (TM)

24 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisées en ce qu'elles contiennent les superabsorbants et agent hygroscopique suivants:

NaCl + SAP 1 (polyacrylate
réticulé

; granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 2

(polyacrylate réticulé ; granulométrie 100 - 800 microns) ou

SAP 1 + SAP 2 ou

(polyacrylate réticulé + copolymère acrylamide / acrylate,
réticulé, granulométrie 0,1 à 3 mm)

SAP 3

(copolymère acrylamide, MADAME chlorométhylé, réticulé
granulométrie 0,5 - 3 mm) ou

SAP 4

5 (copolymère acrylamide, ADAME chlorométhylé, réticulé
granulométrie 0,5 - 3 mm)

25 Compositions pour le traitement de conservation des peaux brutes
d'animaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 24,
10 caractérisées en ce qu'elles contiennent les agents suivants :

SAP Aquasorb 3005 KL (TM) acrylamide / acrylate réticulé

200 g / kg de peau

NaCl 200 g / kg de peau.

5

26 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau avec une composition de conservation selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

10 27 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact de la peau, sur la face opposée aux poils, avec une composition de conservation selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

15 28 Procédé pour le traitement de conservation des peaux brutes d'animaux, selon la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée durant environ 24 h.

20 29 Peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

30 Peaux d'animaux, caractérisées en ce qu'elles ont été traitées, pour la conservation, par un procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 28.

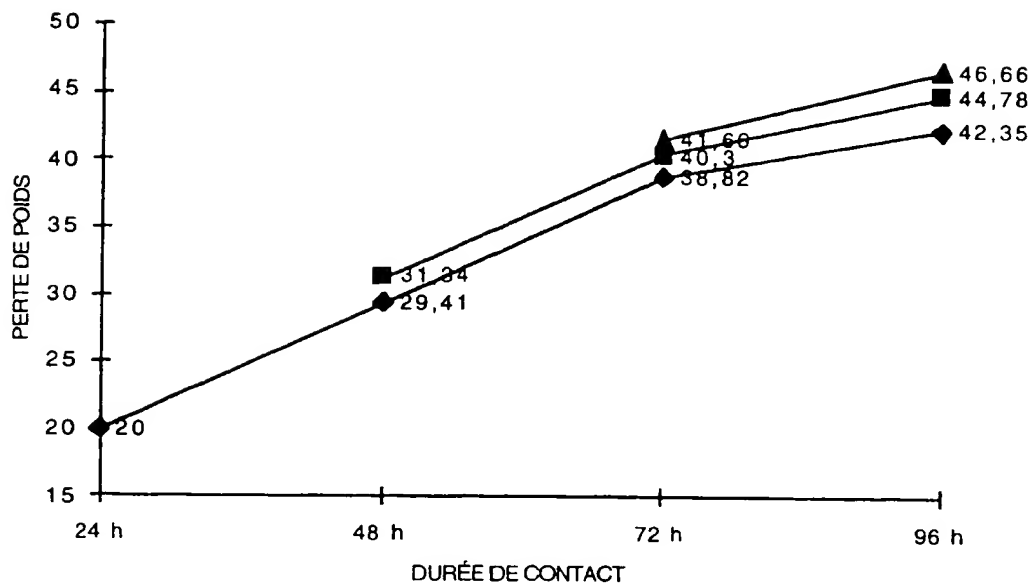
31 Utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP pour la conservation des peaux d'animaux.

32 Utilisation de polymère(s) superabsorbant(s) SAP et d'un ou plusieurs agent(s) hygroscopique(s) pour la conservation des peaux d'animaux.

5

1/3

EVOLUTION DE LA DÉSHYDRATATION EN FONCTION DU TEMPS



Essais 1-2-3-4



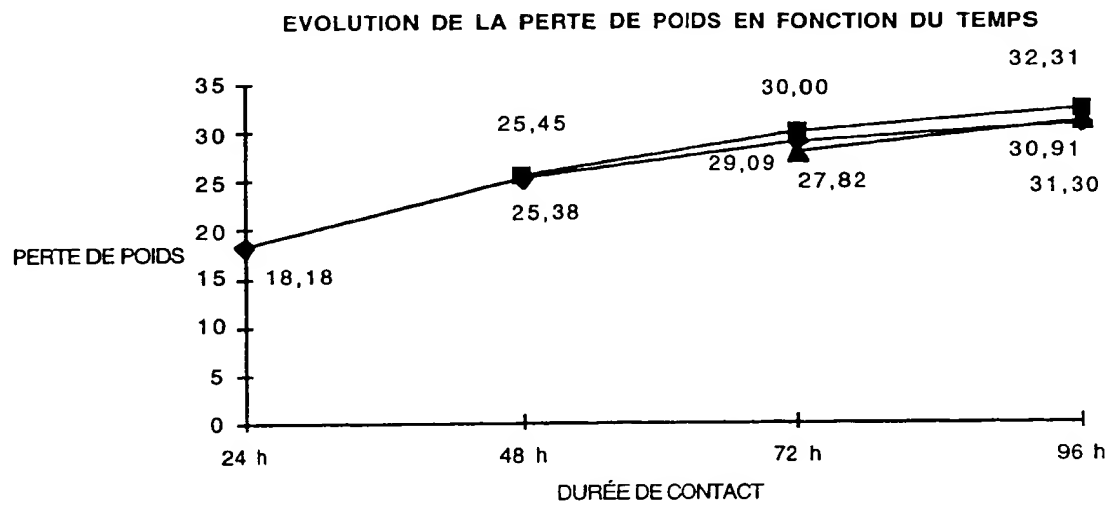
Essai 5-6-7



Essai 8-9

Fig. 1

2/3



Essais 1-2-3-4



Essai 5-6-7

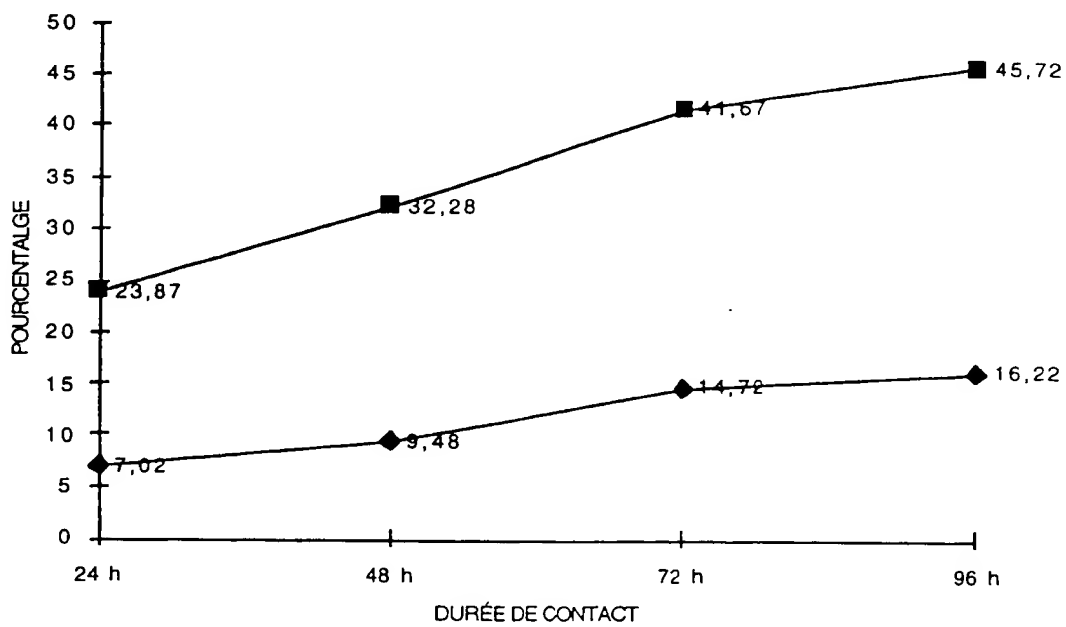


Essai 8-9

Fig. 2

3/3

EVOLUTION DE L'HUMIDITÉ ET DE LA TENEUR EN SEL



Perte en eau



Gain en sel

Fig. 3

